

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-056250
(43)Date of publication of application : 26.02.1990

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
B01D 53/36
B01J 23/10
B01J 23/14
B01J 23/30

(21)Application number : 63-208665 (71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 23.08.1988 (72)Inventor : YOSHIMOTO MASAFUMI
NAKATSUJI TADAO
NAGANO KAZUHIKO

(54) CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDE IN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove the nitrogen oxide in an exhaust gas by depositing catalyst components having a specific value of the enthalpy of forming oxides on a catalyst carrier having pKa<-3.3 solid acid strength.
CONSTITUTION: The carrier for the catalyst is obtd. by calcining the mixture composed of two kinds of metal oxides such as TiO2/WO3, TiO2/SnO2, TiO2/Al2 O3, and TiO2/ZrO2 at 600-900° C after or without treating the mixture with H2SO4 or heteropolyacid, etc. Such a metal oxide which attains -&triHf (Kcal/oxygen gram atom) ≥80, more preferably ≥100 enthalpy for forming the oxide is deposited at 0.1-10wt.% in terms of the oxide as an active component on the carrier for the catalyst, by which the catalyst for cleaning the exhaust gas is produced. The specific examples of the above-mentioned metal oxide includes Nb2O5, Cr2O3, ZnO, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

特開平2-56250(3)

この時セラミック・ファイバー基材に固着された固体成分は、基材重量の2倍であった。次にこれを耐酸セリウム水溶液中に浸し、活性成分として酸化セリウム(CeO₂)を含浸させた後、100℃で12時間乾燥させ、更に500℃で3時間焼成し耐酸酸化物除去用触媒を得た。この場合浸されたCeO₂は、固体重量に対して0.1%であった。

実施例2

実施例1.において、中間処理物を2NH₄SO₄・1m³に懸濁する以外は実施例1.と全く同様にして耐酸酸化物除去触媒を得た。

実施例3

実施例1.において、中間処理物を0.2N-H₂SO₄・1m³に懸濁する以外は実施例1.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例4

実施例1.において、水酸化物の乾塩品を、200g/lのヘチモロ酸(ケイ・タンクスチン酸 日本無機化学工業製)1m³中に懸濁し、1時間固着した以外は、実施例1.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例5

濃度450g/l(TiO₂・炭素)の四酸化チタン水溶液111k(TiO₂として50kg)を、水で希釈し全体を1m³とし、固着しながら70℃に昇温させた。次にこれをアンモニア水を滴下し、pH6.0になるまで約1時間昇温して中和するに際し、先ずこのアンモニア水の一部に濃度30.0重量%(WO₃・炭素)の正タンクステン酸アンモニウム(AMTの前駆体)18.5kgを配合したのを用いて、次いで残りのアンモニア水を用いて、TiO₂・WO₃重量比が、90/10となるよう

実施例5.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例9

濃度450g/l(TiO₂・炭素)の四酸化チタン水溶液111k(TiO₂として50kg)に、濃度100g/l(Al₂O₃・炭素)の酸化アルミニウム(Al₂O₃・炭素)の酸化アルミニウム(Al₂O₃として50kg)を加え浸透させた。次にこれをこの溶液中に水を加え全体の重量を1m³に希釈し、これを固着下に70℃に昇温させ、pHが7.0になるまで約1時間を要してアンモニア水を滴下し、TiO₂・Al₂O₃重量比が50/50となるような状態で水酸化物を得た。次にこれをろ過、水洗し100℃で12時間乾燥し、さらに800℃で3時間焼成してTiO₂・Al₂O₃・2元素化合物とした。これを冷却後サンプリングして分析し、組成を調整した。次に以下CeO₂を5.0%とする以外は、実施例5.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

な共沈水酸化物を得た。次にこれをろ過、水洗し、100℃で12時間乾燥し、さらに750℃で3時間焼成してTiO₂・WO₃・2元素化合物とした。これを冷却後、サンプリングして分析し、組成を調整した。以下、CeO₂を0.2%とする以外は実施例1.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例6

実施例5.において、濃度30.0重量%(WO₃・炭素)の正タンクステン酸アンモニウム41.7kgを用いて、TiO₂・WO₃重量比を80/20とする以外は、実施例5.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例7

実施例5.において、濃度30.0重量%(WO₃・炭素)の正タンクステン酸アンモニウム71.4kgを用いて、TiO₂・WO₃重量比を、70/30とする以外は

特開平2-56250(4)

実施例1.と全く同様にして、耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例9

実施例8.において、濃度100g/l(Al₂O₃・炭素)の酸化アルミニウム水溶液117kg(Al₂O₃として117kg)を用いて全体の重量を1.5m³に希釈し、TiO₂・Al₂O₃重量比を30/70とする以外は、実施例8.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例10

実施例9.において、濃度100g/l(Al₂O₃・炭素)の酸化アルミニウム水溶液56kg(Al₂O₃として5.6kg)を用いて、TiO₂・Al₂O₃重量比を90/10とする以外は、実施例9.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例11

濃度100g/l(ZrO₂・炭素)のオキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl₂・8H₂O)水溶液500g(ZrO₂として50kg)を水で希釈し全体を1m³とした。次いでこれを固着下に70℃に昇温し、pHが7.0になるまで約1時間を要してアンモニア水を滴下し、水酸化ジルコニウムを得た。次に、これをろ過、水洗し、100℃で12時間乾燥した。次に、こうして得られた乾燥物に、濃度50重量%(WO₃・炭素)のメタタングステン酸アンモニウム25.0kgを添加し、よく混練し、乾燥した。次に、これを800℃で3時間乾燥し、ZrO₂・WO₃重量比が80/20となるような2元素化合物を得た。以下CeO₂を0.2%とする以外は、実施例1.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例15

実施例5.において、各成分の組成比を分をNb₂O₅とする以外は、実施例5.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

実施例16

実施例5.において、各成分の組成比を分をTa₂O₅とする以外は、実施例5.と全く同様にして耐酸酸化物除去用触媒を得た。

分をC、r、o、とする以外は、実施例5、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

比較例1

実施例5、において、含鉄する触媒活性成分をV、o、とする以外は、実施例5、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

比較例2

実施例5、において、含鉄する触媒活性成分をMo、o、とする以外は、実施例5、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

比較例3

実施例1、において、中和酸化物のN、S、O、含量を省略する以外は、実施例1、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

以上のようにして得たそれぞれの触媒を反応器に充填し、酸素酸化物2000ppm、アンモニア2000ppm、水蒸気10容積%、酸素2容積%、二酸化炭素12容積%、二酸化イオウ800ppm、臭素蒸気からなる混合ガスを400℃〜700℃にて、空間速度10675h⁻¹にては流させて上記混合ガスから酸素酸化物(NOX)を連続還元除去した。尚、酸素酸化物除去率は次式にて算定される。

酸素酸化物除去率=(酸素吸入口NOx濃度-酸素排出口NOx濃度)/酸素吸入口NOx濃度×100(%)

又、各々の担体の触媒担持量は、n-ブチルアミン測定法により測定した。この測定は以下のように行なった。先ず、あらかじめ重量を計量した50mlの共役付三角フラスコには試料を約1g計りとり、110℃で2時間乾燥した。乾燥後デシケーターにとり出し、冷却した後、試料重量を計量

する。次に、約10mlのベンゼンを加え試料をよく分散させる。次に、第1液に示す各々の指示薬の0.1%ベンゼン溶液を滴下し、よく攪り混ぜて一液試薬とする。翌日、N/10n-ブチルアミンを1ml加え、よく攪り混ぜた後2時間放置し、その変色を観察する。第1液に示す変色が観察されない時は、さらに1ml加え、同様の操作を繰り返し、変色が観察されるまで滴定を続ける。以上の結果を、第2液に示す。

表 1 例

Hammett指示薬	試薬白色	試薬黄色	pKa
m-ニトロクロロベンゼン	黄	黄	-13.2
p-ニトロクロロベンゼン	黄	黄	-10.4
アントラキノ	黄	黄	-8.2
ベンゾフェノントフェノ	黄	黄	-6.8
リジンナフトアルブ	黄	黄	-3.0
クリスチアルバイオレット	黄	黄	+0.8
p-ジメチルアニリン	黄	黄	+3.3
メチルレッド	黄	黄	+4.8
ニユートラルレッド	黄	黄	+6.8

表 2 例

	担体のpKa (g)	担体のpKa [Gentil指示薬] 指示	反応温度
			100℃ 500℃ 800℃ 700℃
実施例1	-13.2	116.5	80.2 80.1 85.2 77.7
2	-5.8	9	80.8 92.6 92.1 81.5
3	-3.0	9	80.2 80.8 88.5 70.1
4	-10.4	9	80.1 92.8 84.8 77.2
5	-13.2	9	80.8 93.8 85.8 82.3
6	-8.3	9	92.1 94.2 84.6 82.5
7	-5.3	9	92.1 82.8 80.8 78.5
8	-10.4	9	83.8 94.8 88.8 81.1
9	-8.3	9	80.2 80.2 85.1 78.5
10	-3.0	9	92.3 85.8 80.2 71.0
11	-13.2	9	81.1 90.2 86.3 82.0
12	-5.3	9	92.1 92.8 82.1 78.8
13	-13.2	152.7	80.2 82.2 84.5 82.2
14	9	100.0	88.3 87.1 84.8 82.8
15	9	92.6	80.8 83.8 84.8 80.2
16	9	82.9	81.1 82.1 80.2 71.0
比較例1	9	74.8	82.0 88.0 85.8 82.8
2	9	65.0	83.1 83.8 82.6 82.1
3	93.3	118.5	88.8 88.8 10.2 -30.8